



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 926 149 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
30.06.1999 Bulletin 1999/26

(51) Int Cl.⁶: C07D 487/04, A61K 7/13
// (C07D487/04, 239:00, 231:00)

(21) Numéro de dépôt: 98402823.3

(22) Date de dépôt: 13.11.1998

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 03.12.1997 FR 9715244

(71) Demandeur: L'OREAL
75008 Paris (FR)

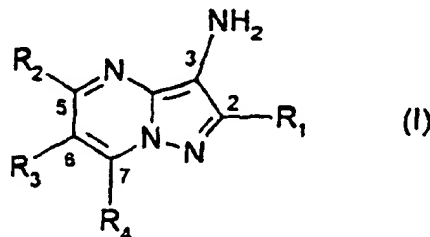
(72) Inventeurs:
• Terranova, Eric
92270 Bols Colombes (FR)
• Fadli, Aziz
77500 Chelles (FR)
• Lagrange, Alain
77770 Coupvray (FR)

no Z group

(74) Mandataire: Goulard, Sophie
L'OREAL-DPI
6 rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cedex (FR)

(54) Compositions de teinture des fibres kératiniques contenant des
3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, procédé de teinture, nouvelles
3-aminopyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines et leur procédé de préparation

(57) L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines ainsi que leur procédé de préparation.



EP 0 926 149 A1

Description

[0001] L'invention a pour objet de nouvelles compositions pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine à titre de base d'oxydation, le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition, de nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines ainsi que leur procédé de préparation.

[0002] Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants. Ces composés ont pour point commun de posséder un groupement amino et un groupement hydroxyle ou deux groupements amino, ce qui leur confère leur caractère de base d'oxydation.

[0003] On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

[0004] La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

[0005] La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée, présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

[0006] Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

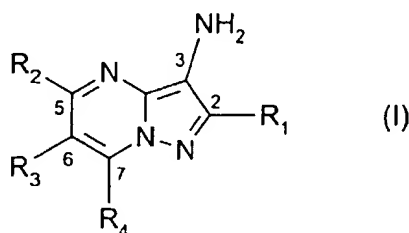
[0007] Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet DE 4 029 324, d'utiliser certaines 2-hydroxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, pouvant être substitués par des radicaux alkyles en C₁-C₄ en position 4, 5 et/ou 6, comme coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

[0008] Il a été proposé aussi dans la demande de brevet DE 4 133 957, d'utiliser certains dérivés de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine appartenant à la famille des tétrahydro pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine comme précurseurs de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

[0009] La demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, une nouvelle famille de 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) définie ci-après, pour partie nouveaux en soi, pouvant convenir pour une utilisation comme base d'oxydation alors que ces composés ne comportent qu'un seul groupement amino, mais en outre permettant d'obtenir des compositions tinctoriales qui conduisent à des colorations puissantes et qui présentent une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

[0010] Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

[0011] L'invention a donc pour premier objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :



dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical

alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, aryle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcóxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, dialkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, ou di-[hydroxyalkyl(C₁-C₄)]-aminoalkyle en C₁-C₄.

5

[0012] Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions conformes à l'invention, on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 10 - la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 15 - la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 20 - la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-chloro 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl 2-tert-butyl 5-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

25 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

[0013] Parmi les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I), utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions conformes à l'invention, on préfère tout particulièrement :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 30 - la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 35 - la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

40 **[0014]** Pour leur grande majorité, les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont des composés connus dans le domaine pharmaceutique, et sont décrites notamment dans les demandes de brevet EP-A-0 433 854, et EP-A-0 433 855.

[0015] La ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) ci-dessus représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

45 **[0016]** Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le mono-méthyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

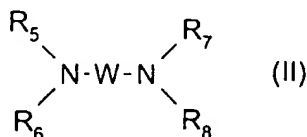
50 **[0017]** Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

[0018] Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques ou bien encore à l'aide de systèmes tampons classiques.

[0019] Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide

tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

[0020] Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (II) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₄ ; R₅, R₆, R₇ et R₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄.

[0021] Selon une forme de réalisation préférée, la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention renferme en outre un ou plusieurs coupleurs de façon à modifier ou à enrichir en reflets les nuances obtenues en mettant en oeuvre les composés de formule (I).

[0022] Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

[0023] Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl) amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l'α-naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

[0024] Lorsqu'ils sont présents, le ou les coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

[0025] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, au moins une base d'oxydation additionnelle qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) utilisées conformément à l'invention.

[0026] Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0027] Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratolylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0028] Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0029] Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5 **[0030]** Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

[0031] Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

10 **[0032]** Lorsqu'elles sont utilisées, la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

[0033] D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment choisis
15 parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates. Les sels d'addition avec une base utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation additionnelles et coupleurs) sont notamment ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.

[0034] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs colorants directs
20 pouvant notamment être choisis parmi les colorants nitrés de la série benzéniques.

[0035] La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants,
25 des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

[0036] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à
30 l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

[0037] La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

[0038] L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres
35 kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

[0039] Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus
40 d'oxydation.

[0040] Selon une première forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

[0041] Selon une deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de l'invention, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à
45 l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

[0042] Selon cette deuxième forme de mise en oeuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer
50 une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

[0043] L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut
55 citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

[0044] Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange

avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

5 [0045] La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

[0046] La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

10 [0047] Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

15 [0048] Certains composés de formule (I), utilisés à titre de base d'oxydation dans le cadre de la présente invention, sont nouveaux et, à ce titre, constituent un autre objet de l'invention.

[0049] Ces nouvelles 3-amino de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines, sont :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 20 - la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 25 - la 7-méthoxy -5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

30 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

[0050] Ces nouvelles 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines peuvent être préparées selon des méthodes connues et décrites dans la littérature.

[0051] A titre d'exemple, on peut effectuer une réaction de cyclocondensation entre un dérivé de 3(5)-amino-4-nitro pyrazole et un β -cétoster, une β -dicétone ou un β -cétaldéhyde pour former la structure pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine.

35 Cette réaction peut s'effectuer en s'inspirant des méthodes décrites dans les références suivantes :

- EP-A-628559 BEIERSDORF-LILLY
- G. Mühlmeier, R. Hanke, E. Breitmaier, Synthesis, 673, 1982..

40 [0052] Le dérivé nitré obtenu peut ensuite être réduit pour conduire à la 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine attendue selon des procédés connus (R. Hemmer, W. Lürken, dans Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", vol. E16d, p 815ff.). On préférera utiliser des métaux comme le palladium (Pd), le platine (Pt) ou le nickel (Ni) en présence de donneur d'hydrogène comme le formiate d'ammonium, l'acide formique ou encore le cyclohexène à la place de l'hydrogène (S. Ram, R.E. Ehrenkauf, Synthesis, 91, 1988). On pourra également utiliser des métaux comme le zinc (Zn), l'étain (Sn) ou le fer (Fe) en milieu acide tel que l'acide chlorhydrique aqueux ou l'acide acétique aqueux, éventuellement avec addition d'un solvant organique comme le méthanol, l'éthanol ou le tétrahydrofurane.

45 [0053] Ou bien, on peut effectuer une réaction de cyclocondensation entre un dérivé de 3(5)-amino pyrazole et un β -cétoster, une β -dicétone ou un β -cétaldéhyde pour former la structure pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine. Cette réaction peut s'effectuer en s'inspirant des méthodes décrites dans les références suivantes:

- 50 - R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 386, 1977.
- K. Nagahara, H. Kawano, S. Sasaoka, C. Ukawa, T.Hirama, A. Takada, J. Heterocyclic Chemistry, 239, 1994.

55 [0054] On peut ensuite procéder à une réaction de nitration de cette structure pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine selon des méthodes bien connues. A titre d'exemple, on pourra se reporter à la référence suivante :

- K. Senga, T. Novinson, R.H. Springer, R.P. Rao, D.E. O'Brien, R.K. Robins, H.R. Wilson, J. Med. Chem., 18(3),

312, 1975.

[0055] Le dérivé nitré peut ensuite être réduit comme ci-dessus pour conduire à la 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine attendue.

5 [0056] Les 3-amino pyrazolo-[1,5]-pyrimidines de formule (I), ainsi que leurs sels d'addition telles que définies ci-dessus peuvent également être utilisées comme base d'oxydation dans et pour la préparation de compositions destinées à la photographie ou à l'imagerie chimique.

[0057] Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

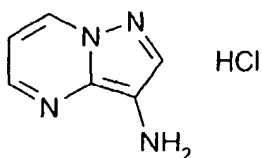
10 EXEMPLES DE SYNTHÈSE

EXEMPLE 1: Synthèse du chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin-3-ylamine

[0058]

15

20



25

a) Préparation de la 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

[0059] Dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 44 g de malonaldéhyde bis-diéthylacétal, 300 cc d'acide acétique et 30 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967). On a porté le milieu au reflux pendant 5 heures, puis évaporé environ 100 cc d'acide acétique. On a filtré le solide et on l'a rincé à l'éther diisopropylique. On a obtenu 27,7 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique à 40°C (Rendement = 92,5%)

30

35

RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz): 3,34 (s; 1H); 7,51 (dxd; J₁ = 4,3 Hz et J₂ = 6,9 Hz; 1H); 9,04 (dxd; J₁ = 4,3 Hz et J₃ = 1,2 Hz; 1H); 9,09 (s; 1H); 9,44 (dxd; J₂ = 6,9 Hz et J₃ = 1,2 Hz; 1H)

b) Préparation du chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0060] Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 100 cc d'éthanol, 12 cc d'eau, 3,3 g de chlorure d'ammonium et 10 g de 3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine obtenue ci-dessus à l'étape précédente. On a porté le milieu au reflux. On a retiré le chauffage et ajouté 16 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après complète addition, on a chauffé pendant 3 heures au reflux. On a filtré à chaud les sels de zinc. Le filtrat a été refroidi jusqu'à cristallisation. On a filtré le produit cristallisé et on l'a dissout dans 100 cc d'éthanol absolu. Après barbotage d'acide chlorhydrique gazeux à travers la solution éthanolique, on a fait précipiter le chlorhydrate par addition de 1 litre d'éther diisopropylique. On a obtenu 6 g de chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine (solide rouge) après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 57,5%).

40

45

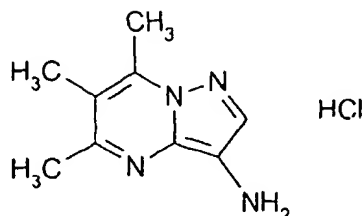
50

RMN ¹H (D₂O; 200MHz): 7,18 (dxd; J₁ = 4,2 Hz et J₂ = 7,1 Hz; 1H); 8,33 (s; 1H); 8,65 (dxd; J₁ = 4,2 Hz et J₃ = 1,6 Hz; 1H); 8,90 (dxd; J₂ = 7,1 Hz et J₃ = 1,6 Hz; 1H)

55

EXEMPLE 2 : Synthèse du chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0061]

**a) Préparation de la 5,6,7-triméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine**

[0062] Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 80 cc d'acide acétique, 8,2 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dom et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967), et 7,2 g de 3-méthyl pentanedione-2,4. On a porté le milieu au reflux pendant 3 heures. On a filtré le milieu à température ambiante et on a rincé le solide à l'éther diisopropylique. On a obtenu 9,4 g de produit brut. On en recristallise 3,5 g dans 23 cc d'éthanol absolu. On a obtenu 3,1 g de 5,6,7-triméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 80%).

RMN 1H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,31 (s ; 3H) ; 2,62 (s ; 3H) ; 2,75 (s ; 3H) ; 8,89 (s ; 1H)

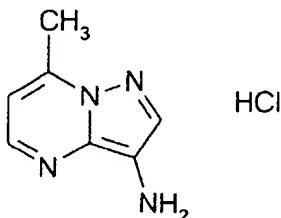
b) Préparation du chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0063] Dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 90 cc d'éthanol, 10 cc d'eau, 1,5 g de chlorure d'ammonium et 6,18 g de 5,6,7-triméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine obtenue ci-dessus à l'étape précédente. On a porté le milieu au reflux. On a retiré le chauffage et ajouté 7,8 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après complète addition, on a chauffé pendant 1 heure au reflux. On a filtré à chaud les boues zinciques. On a concentré au dixième du volume et filtré le produit qui a cristallisé. On l'a rincé à l'éther de pétrole. On a obtenu 4,9 g de chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 82%).

RMN 1H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,27 (s ; 3H) ; 2,55 (s ; 3H) ; 2,70 (s ; 3H) ; 8,22 (s ; 1H) ; 10,61 (s élargi ; 3H)

EXEMPLE 3 : Synthèse du chlorhydrate de 7-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0064]

**a) Préparation de la 7-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine**

[0065] Ce composé a été obtenu en suivant le protocole décrit à la première étape de l'exemple 2. Toutes les quantités ont été multipliées par quatre et la 3-méthyl pentanedione-2,4 a été remplacée par 1,1 équivalent molaire d'acétylaldéhyde diméthylacétal. En fin de réaction, on a concentré la solution verte et on l'a versée sur de la glace. On a

filtré le solide verdâtre qui a précipité, rincé à l'éther diisopropylique et à l'éther de pétrole. On a obtenu 26 g de 7-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine brut après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique à 40°C (Rendement = 73%).

5 RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,82 (s ; 3H) ; 7,46 (d ; J = 4,5 Hz ; 1H) ; 8,90 (d ; J = 4,5 Hz ; 1H) ; 9,09 (s ; 1H)

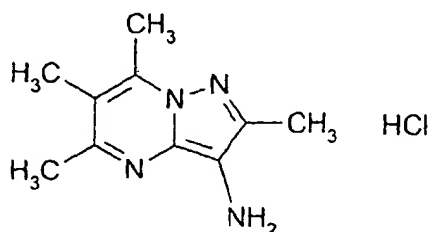
b) Préparation du chlorhydrate de 7-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

10 [0066] Dans un hydrogénateur de 1 litre, on a introduit 19,3 g de 7-méthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 500 cc de méthanol et 2,2 g de palladium sur charbon à 5% humide à 50%. On a chauffé le milieu vers 60°C et introduit 7,7 bars d'hydrogène. Après complète réduction, on a refroidi le réacteur et on a filtré le catalyseur. On a fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers le filtrat et filtré le chlorhydrate qui a précipité. On a obtenu 14,6 g de chlorhydrate de 7-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 72%).

15 RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,75 (s ; 3H) ; 7,17 (d ; J = 3,4 Hz ; 1H) ; 8,40 (s ; 1H) ; 8,75 (d ; J = 4,2 Hz ; 1H) ; 10,77 (s élargi ; 3H)

20 **EXEMPLE 4 : Synthèse du chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine**

[0067]



35 a) Préparation de la 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

[0068] Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 12,6 g de 3-méthyl-2,4-pentanedione, 30 cc d'acide acétique et 9,6 g de 3-amino-5-méthyl-pyrazole. On a porté le milieu au reflux pendant 1 heure. On a évaporé l'acide acétique et on repris le produit dans 50 cc d'éther de pétrole. On a filtré le solide et on l'a rincé à l'éther de pétrole. On a obtenu 15 g de 2,5,6,7-tetra-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 85,7%).

40 RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,06 (s ; 3H) ; 2,25 (s ; 3H) ; 2,31 (s ; 3H) ; 2,50 (s ; 3H) ; 6,13 (s ; 1H)

45 b) Préparation de la 2,5,6,7-tetraméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

[0069] Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant, d'une ampoule à addition et d'un thermomètre, on a introduit 50 cc d'acide sulfurique à 98% dans lesquels on a solubilisé 12,25 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine obtenue ci-dessus à l'étape précédente. On a additionné goutte à goutte vers 0°C 4,4 g d'acide nitrique à 100% dilués dans 2,5 cc d'acide sulfurique à 98%. En fin d'addition, on a maintenu l'agitation à 0°C pendant 1 heure, puis versé le milieu sur 200 g de glace. On a amené le pH à 8 à l'aide d'ammoniaque à 20%. On a filtré le précipité. On l'a lavé à l'eau et rincé à l'éthanol et à l'éther diisopropylique. On a obtenu 11 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 71,4%).

55 RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz) : 2,33 (s ; 3H) ; 2,63 (s ; 3H) ; 2,67 (s ; 3H) ; 2,75 (s ; 3H)

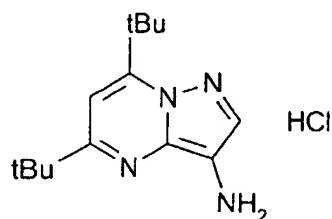
c) Préparation du chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0070] Dans un ballon tricol de 100 ml équipé d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on a introduit 2,2 g de 2,5,6,7-tetraméthyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 40 cc d'éthanol et 1 g de chlorure d'ammonium. On a porté le milieu au reflux et additionné 2,5 g de zinc en poudre par petites portions de façon à maintenir le reflux. Après 0,5 heure de reflux, on a filtré les boues zinciques. Le filtrat a été concentré jusqu'à cristallisation. On a filtré les cristaux. On a obtenu 2 g de chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique (Rendement = 88,2%).

RMN ¹H (DMSO d₆ ; 200MHz) : 2,24 (s ; 3H) ; 2,35 (s ; 3H) ; 2,49 (s ; 3H) ; 2,62 (s ; 3H) ; 6,34 (s élargi ; 3H)

EXEMPLE 5 : Synthèse du chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0071]

a) Préparation de la 5,7-di-tert-butyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine

[0072] Dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 36,85 g de 2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedione, 200 cc d'acide acétique et 32,91 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967). On a porté le mélange au reflux pendant 8,5 heures. La solution a été versée à chaud sur de la glace. On a filtré le solide jaune qui a précipité. On l'a recristallisé dans un mélange acide acétique/eau. On a obtenu 25,4 g de 5,7-di-tert-butyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 46%).

RMN ¹H (DMSO d₆ ; 200MHz) : 1,40 (s ; 9H) ; 1,57 (s ; 9H) ; 7,26 (s ; 1H) ; 8,98 (s ; 1H) ;

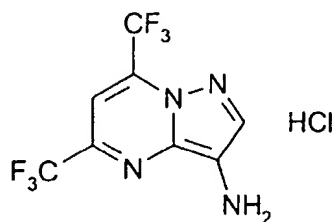
b) Préparation du chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0073] Dans un hydrogénéateur de 1 litre, on a introduit 8 g de 5,7-di-tert-butyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 350 cc d'éthanol et 2 g de palladium sur charbon à 5% contenant 50% d'eau. On a porté le milieu à 65°C et introduit une pression de 10,6 bars d'hydrogène. Après 1,5 heure, on a filtré le catalyseur sur de l'éthanol chlorhydrique 5M. On a traité ce filtrat avec du noir végétal. Après filtration du noir de charbon et évaporation de l'éthanol, on a obtenu 4,5 g de chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 54,9%)

RMN ¹H (DMSO d₆ ; 200MHz) : 1,40 (s ; 9H) ; 1,58 (s ; 9H) ; 7,02 (s ; 1H) ; 8,35 (s ; 1H) ; 10,55 (s élargi ; 3H)

EXEMPLE 6 : Synthèse du chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0074]

**a) Préparation de la 5,7-di-trifluorométhyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine**

[0075] Dans un tricol de 500 ml équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un barreau magnétique, on a introduit 31,2 g de 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione, 125 cc d'acide acétique et 24,7 g de chlorhydrate de 4-nitro-2H-pyrazol-3-ylamine (préparé selon H. Dorn et H. Dilcher, Liebigs Ann.Chem., 707, 141, 1967). On a porté le mélange au reflux pendant 8,5 heures. La solution a été versée à chaud sur de la glace. On a filtré le solide jaune qui a précipité. On l'a lavé à l'éther de pétrole. On a obtenu 31,9 g de 5,7-di-trifluorométhyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 71%).

RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz) : 8,67 (s; 1H) ; 9,54 (s; 1H) ;

b) Préparation du chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine

[0076] Dans un hydrogénateur de 250 cc, on a introduit 3 g de 5,7-di-trifluorométhyl-3-nitro-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, 100 cc d'éthanol et 0,4 g de palladium sur charbon à 5% contenant 50% d'eau. On a introduit une pression de 4,2 bars d'hydrogène. Après 1 heure et 40 minutes, on a filtré le catalyseur sur de l'éthanol chlorhydrique 5M. On a évaporé l'éthanol, et obtenu 2 g de chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine brut. On en a recristallisé 1,6 g dans 7 cc d'éthanol chlorhydrique. On a obtenu 1 g de chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine après séchage sous vide et sur anhydride phosphorique. (Rendement = 32,6%).

RMN ¹H (DMSO d₆; 200MHz) : 8,23 (s; 1H) ; 8,72 (s; 1H) ; 9,54 (s élargi; 3H)

EXEMPLES D'APPLICATION**EXEMPLES 1 à 4 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

[0077] On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	1	2	3	4
Chlorhydrate de pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	0,51	-	-	-
Chlorhydrate de 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	0,68	-	-
Chlorhydrate de 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	0,60	-
Chlorhydrate de 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	-	0,64
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	0,37	0,37	0,37	0,37

(suite)

COMPOSITION	1	2	3	4
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g	100 g

(*) Support de teinture commun n°1 :

- Alcool éthylique à 96° 18 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35% 0,68 g
- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- Ammoniaque à 20% 10,0 g
- Eau déminéralisée qs 100 g

[0078] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0079] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
1	Orangé cuivré
2	Orangé cuivré
3	Jaune orangé très léger
4	Jaune orangé léger

EXEMPLES 5 à 7 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

[0080] On a préparé les compositions tinctoriales, conformes à l'invention, suivantes (teneurs en grammes) :

COMPOSITION	5	6	7
Chlorhydrate de 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	0,55	-	-
Chlorhydrate de 5,7-di-tert-butyl pyrazolo- [1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	0,85	-
Chlorhydrate de 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a] pyrimidine-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I))	-	-	0,69
2-méthyl-5-aminophénol (coupleur)	0,37	0,37	0,37
Support de teinture commun n°2	(**)	(**)	(**)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

(**) Support de teinture commun n°2 :

- Alcool éthylique à 96° 20 g
- Métabisulfite de sodium 0,23 g
- Agent séquestrant q.s.
- Ammoniaque à 20% 10,0 g
- Eau déminéralisée qs 100 g

[0081] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0082] Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	Nuance obtenue
5	Cuivré
6	Jaune
7	Doré cuivré

EXEMPLE 8 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

10 [0083] On a préparé la composition tinctoriale suivante :

- Chlorhydrate de 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine (Base d'oxydation de formule (I)) 0,92 g
- 2-méthyl 5-aminophénol (Coupleur) 0,37 g
- 15 - Alcool benzylique 2 g
- Polyéthylèneglycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
- Ethanol à 96° 18 g
- Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) tamponné par du citrate d'ammonium vendu sous la dénomination ORAMIX CG110® par la Société SEPPIC 6 g
- 20 - Ammoniaque à 20 % de NH₃ 10 g
- Métabisulfite de sodium 0,23 g
- Agent séquestrant q.s.
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

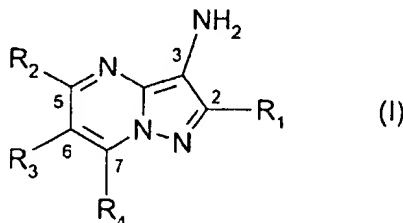
25 [0084] Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids la composition ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

[0085] Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

[0086] Les mèches de cheveux ont été teintées dans une nuance cuivré rouge.

Revendications

- 35 1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine de formule (I) suivante à titre de base d'oxydation et/ou un de ses sels d'addition avec un acide ou avec une base :



50 dans laquelle :

- R₁, R₂, R₃ et R₄, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C₁-C₄, trifluoroalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄, aryle, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle en C₁-C₄, aminoalkyle en C₁-C₄, alkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, dialkyl (C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)aminoalkyle en C₁-C₄, ou di-[hydroxyalkyl(C₁-C₄)]-aminoalkyle en C₁-C₄.
- 55

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les 3-amino de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont choisies parmi :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 5 - la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 10 - la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 15 - la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-chloro 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl 2-tert-butyl 5-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

20 et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les 3-amino de pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) sont choisies parmi :

- 25 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2-méthoxy 5,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 30 - la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.

35

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

40

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que la ou les 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

45

7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

50

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques.

55

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β-hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophé-

noxy) propane, le sésamol, l' α -naphтол, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition.

- 5 10. Composition selon la revendication 8 ou 9, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme au moins une base d'oxydation additionnelle choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et des bases hétérocycliques différentes des 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (I).
- 15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation additionnelles représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 20 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates, et que les sels d'addition avec une base sont choisis parmi ceux obtenus avec la soude, la potasse, l'ammoniaque ou les amines.
- 25 16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant, éventuellement en présence de catalyseurs d'oxydation.
- 30 17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.
- 35 18. Procédé selon la revendication 16 ou 17, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes.
- 40 19. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

20. 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines choisies dans le groupe constitué par :

- 45 - la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,6,7-triméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 50 - la 5-méthoxy pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 7-méthoxy -5-méthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 2,5,6,7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- la 5,7-di-tert-butyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;
- 55 - la 5,7-di-trifluorométhyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamine ;

et leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 40 2823

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	DE 29 20 537 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 29 novembre 1979 * revendication 1 *	1	C07D487/04 A61K7/13 //(C07D487/04, 239:00,231:00)
D,A	DE 40 29 324 A (HENKEL) 19 mars 1992 * revendications 1,2 *	1	
D,A	DE 41 33 957 A (WELLA) 15 avril 1993 * revendications 1,7 *	1,20	
A	EP 0 433 854 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 26 juin 1991 * revendications 14,16; exemples 2,5,12 *	20	
A	DE 22 57 547 A (INTERNATIONAL CHEMICAL & NUCLEAR CORP.) 14 juin 1973 * page 8; revendication 1; exemple 23 *	20	
A	EP 0 433 855 A (BOEHRINGER MANNHEIM) 26 juin 1991 * page 45, ligne 50 - ligne 52 * * page 43, ligne 1 - ligne 5 *	20	
P,X	WO 97 49378 A (L'OREAL) 31 décembre 1997 * revendication 1 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.8) C07D A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 18 janvier 1999	Examineur Voyiazoglou, D
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/92 (P/C/C2)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2823

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-01-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2920537 A	29-11-1979	BE 876457 A	22-11-1979
		FR 2426712 A	21-12-1979
		GB 2021615 A	05-12-1979
		JP 54155226 A	07-12-1979
DE 4029324 A	19-03-1992	WO 9204883 A	02-04-1992
DE 4133957 A	15-04-1993	BR 9205395 A	21-06-1994
		DE 59207951 D	06-03-1997
		WO 9307849 A	29-04-1993
		EP 0562061 A	29-09-1993
		ES 2058040 T	01-11-1994
EP 433854 A	26-06-1991	US 5380340 A	10-01-1995
		DE 3942357 A	27-06-1991
		AT 154643 T	15-07-1997
		DE 59010727 D	24-07-1997
		ES 2104575 T	16-10-1997
		JP 2085490 C	23-08-1996
		JP 6220345 A	09-08-1994
		JP 7116373 B	13-12-1995
		US 5457200 A	10-10-1995
		US 5234818 A	10-08-1993
DE 2257547 A	14-06-1973	US 3925385 A	09-12-1975
		AT 331800 B	25-08-1976
		AT 1041572 A	15-12-1975
		AU 4913372 A	23-05-1974
		BE 792533 A	08-06-1973
		BG 22401 A	20-02-1977
		CA 989832 A	25-05-1976
		CH 603652 A	31-08-1978
		DD 104530 A	12-03-1974
		FR 2162634 A	20-07-1973
		GB 1412017 A	29-10-1975
		IE 37189 B	25-05-1977
		JP 48064097 A	05-09-1973
		LU 66597 A	15-03-1973
		MC 959 A	07-12-1973
		NL 7216539 A	13-06-1973
		SE 398751 B	16-01-1978
		ZA 7208388 A	25-07-1973
EP 433855 A	26-06-1991	DE 3942355 A	27-06-1991
		JP 2654355 B	17-09-1997
		JP 7179463 A	18-07-1995

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 98 40 2823

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-01-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 433855 A		JP 2534401 B	18-09-1996
		JP 4305593 A	28-10-1992
		US 5525480 A	11-06-1996
		US 5334505 A	02-08-1994
WO 9749378 A	31-12-1997	FR 2750048 A	26-12-1997
		AU 694699 B	23-07-1998
		AU 3267297 A	14-01-1998
		CA 2222265 A	31-12-1997
		EP 0847271 A	17-06-1998
		JP 10511428 T	04-11-1998

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82